



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros  
Brasil

Jorge, Rosane M.; Ferreira, Marcos T.; Picciani, Paulo H. S.; Gomes, Ailton S.; Nunes, Regina C. R.  
Caracterização físico-mecânica de filmes de borracha natural epoxidada curáveis em temperatura ambiente

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, núm. 4, 2009, pp. 329-335

Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47020179013>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica  
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Caracterização Físico-Mecânica de Filmes de Borracha Natural Epoxidada Curáveis em Temperatura Ambiente

Rosane M. Jorge

*Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), UFRJ  
Centro Tecnológico do Exército*

Marcos T. Ferreira

*Laboratório de Química Militar, Centro Tecnológico do Exército*

Paulo H. S. Picciani, Ailton S. Gomes, Regina C. R. Nunes

*Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), UFRJ*

**Resumo:** Neste trabalho é apresentado o estudo da formação de reticulações na temperatura ambiente, de borracha natural epoxidada (ENR) de 25% de grau de epoxidação, com um agente de cura contendo o tiol trimetilolpropano tris(2-mercaptoacetato) (TMP-SH). As composições foram realizadas a partir de solubilização da ENR e, posterior reação com o TMP-SH. Foram preparadas composições com 5, 10 e 20 phr de ENR e controles contendo NR e ENR. Também foi preparada uma composição com NR e 10 phr de TMP-SH para comprovar o efeito do grupo epóxido. A formação de reticulação dos filmes foi determinada pelas propriedades físico-mecânicas como grau de inchamento no equilíbrio, resistência à tração e propriedades dinâmico-mecânicas. Os resultados mostraram a eficiência do agente de cura e a influência do teor incorporado de TMP-SH nas propriedades determinadas, e a composição de ENR com 10 phr do agente de cura foi a que apresentou melhor desempenho físico-mecânico.

**Palavras-chave:** Borracha natural epoxidada, cura, resistência à tração, DMA, grau de inchamento.

## Physical-Mechanical Characterization of Epoxidized Natural Rubber Films Curable at Ambient Temperature

**Abstract:** This paper presents the crosslinking study at room temperature of epoxidised natural rubber (ENR), of 25% of epoxidation level, with a curing agent containing thiol trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate) (TMP-SH). The compositions were made from solubilization of ENR, and subsequent reaction with TMP-SH. Compositions with 5, 10 and 20 phr of TMP-SH, NR and ENR controls were prepared. It was also prepared a composition with NR and 10 phr of TMP-SH to demonstrate the effect of epoxide group. The crosslinking formation of the films was determined by physical-mechanical properties as equilibrium swelling index, tensile strength and dynamic-mechanical properties. The results showed the efficiency of the cure agent and the influence of TMP-SH content incorporated, in the studied properties, and the ENR composition with 10 phr of curing agent presented the best physical-mechanical performance.

**Keyword:** Epoxidized natural rubber, cure, tensile strength, DMA, swelling index.

### Introdução

Revestimentos especiais para uso como material absorvedor de gás hidrogênio podem ter aplicações civis e militares. Eles são colocados em contato com materiais que liberam gás hidrogênio em espaços fechados. Uma das aplicações é o uso como material de proteção de artefatos pirotécnicos contendo metais ativos que ao se degradarem liberam gás hidrogênio. O material é utilizado como um revestimento no próprio artefato pirotécnico ou dentro

das embalagens, para o armazenamento e transporte dos mesmos<sup>[1,2]</sup>. Este tipo de revestimento deve ser composto por uma matriz polimérica com alto conteúdo de insaturações, com possibilidade de ser curado em temperaturas próximas a ambiente, e preferencialmente ser feito com matérias-primas disponíveis no mercado nacional. É desejável também que estes revestimentos sejam de fácil aplicação e tenham resistência estrutural para o manuseio e transporte<sup>[1,2]</sup>.

Com o crescente interesse na exploração de fontes renováveis de matérias-primas para o desenvolvimento de

novos materiais, a borracha natural (NR) foi escolhida como matriz no desenvolvimento de formulações para revestimento neste trabalho, pois além de ser de fácil aquisição em nosso país, tem baixo custo e elevadas propriedades de desempenho<sup>[3,4]</sup>, se adequando ao estudo, pelo grande número de duplas ligações na cadeia polimérica, mesmo após cura.

A epoxidação é um método conhecido e versátil para transformação das propriedades físicas limitantes da borracha natural, tais como, a resistência a óleo, ao oxigênio e ao ozônio<sup>[5,6]</sup>. Uma propriedade importante em revestimentos é a aderência, que é aumentada pela polaridade de acordo com a extensão da epoxidação introduzida<sup>[5]</sup>. Neste trabalho a NR foi modificada com a introdução de grupos epóxidos para o desenvolvimento de revestimentos, com potencial de utilização em artefatos pirotécnicos.

O grupo oxirano (epóxido) é muito reativo e é considerado um dos mais importantes intermediários em síntese orgânica. A borracha natural epoxidada (ENR) pode sofrer a reação de cura tanto pelas duplas ligações, pela vulcanização tradicional com enxofre, como também pelos grupos oxiranos<sup>[5]</sup>. Além disso, na literatura é descrito que o grupo epóxido é o responsável pela interação da ENR, aumentando a compatibilidade entre carga-polímeros<sup>[7-9]</sup> ou em misturas físicas<sup>[10,11]</sup>, e também em sistemas contendo agente de reticulação e alta energia (radiação UV, feixe de elétrons, etc.)<sup>[12-14]</sup>.

Para a aplicação como revestimento, a borracha natural epoxidada foi solubilizada em tolueno, para o preparo da composição curável a temperatura ambiente, pela adição do agente de cura sintetizado. Neste trabalho o agente de cura foi o trimetilolpropano tris(2-mercaptoacetato) (TMP-SH) devido às suas características químicas como não ter enxofre elementar<sup>[2]</sup>, ter reatividade em relação ao epóxido da ENR<sup>[5]</sup> e também por reagir em temperaturas mais baixas do que a da cura tradicional (140 °C)<sup>[3]</sup>. Como o grupo epóxido reage com muita facilidade com grupos tióis<sup>[15]</sup>, foi proposto neste trabalho o uso do TMP-SH para reagir com a ENR, formando reticulações e levando à cura da ENR em temperatura ambiente. Os filmes obtidos com ENR foram analisados quanto às propriedades físico-mecânicas como grau de inchamento no equilíbrio, resistência à tração e propriedades dinâmico-mecânicas.

## Experimental

### Materiais

Neste trabalho foi utilizado o látex de borracha natural (NR) com alta concentração de amônia, contendo 60% de borracha seca (DRC) (ABNT NBR 11598)<sup>[16]</sup>, do seringal Xapuri, Acre, e fornecido pela Teadit Indústria e Comércio Ltda. O surfatante não iônico utilizado para estabilizar o látex de NR foi o Ultrane NP 95, nonil fenil poli(etileno glicol), fornecido pela Oxiten, com 9,5 mols de etileno glicol (EO) e balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) de 13. Os demais

produtos químicos usados neste trabalho foram os seguintes: ácido fórmico 98%, peróxido de hidrogênio 30%, etanol absoluto P.A., e tolueno P.A. da Vetec Química Fina; ácido tioglicólico 99% P.A da Isofar, e trimetilolpropano (TMP) 98% G.C da Sigma-Aldrich.

Trimetilolpropano tris(2-mercaptoacetato) (TMP-SH) foi sintetizado em laboratório, pela esterificação direta do TMP com ácido tioglicólico.

### Reação de epoxidação

A borracha natural epoxidada (ENR), com 25% de grupamento epóxido, foi sintetizada em laboratório, a partir do látex de NR estabilizado com surfatante, utilizando perácido orgânico gerado *in situ* (com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio)<sup>[17,18]</sup>. A reação foi realizada em uma dada temperatura e com o tempo de reação necessário para obtenção do grau de epoxidação desejado. Após o término da reação o látex epoxidado foi neutralizado, coagulado e seco. O teor de epoxidação da ENR foi determinado por <sup>1</sup>HNMR<sup>[19]</sup>. A reação de epoxidação da borracha natural é apresentada na Figura 1.

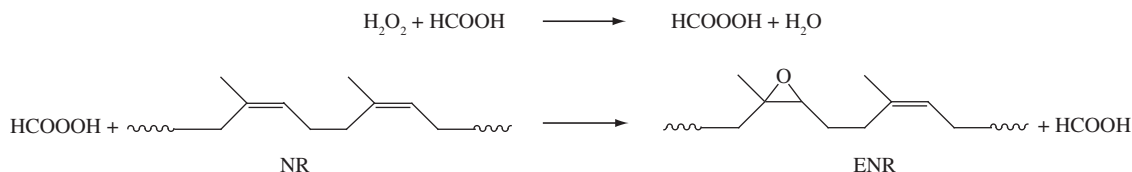
### Preparação dos filmes de ENR curáveis em temperatura ambiente

Inicialmente ENR seca foi dissolvida em tolueno até total solubilização (5% p/v), sendo posteriormente preparadas composições com 5, 10 e 20 phr (parte por 100 partes de borracha) do agente de cura TMP-SH, com agitação magnética à temperatura ambiente. A reação da borracha natural epoxidada com o tiol foi mantida por 24 horas, para a incorporação dos grupos tióis nas cadeias da ENR. A solução resultante foi vazada para um recipiente de superfície plana e submetida à evaporação lenta e controlada, finalizando com a secagem dos filmes a vácuo, na temperatura ambiente, até peso constante<sup>[20]</sup>. Após a secagem os filmes se tornavam insolúveis, comprovando a cura da borracha. Para a comprovação do efeito do grupo epóxido foi feita uma composição de NR não epoxidada com o agente reticulante TMP-SH no teor de 10 phr e após secagem os filmes solubilizaram em tolueno. Também foram preparadas duas formulações para controle, com um único componente, uma com NR e outra com ENR puras, para efeito de comparação. As formulações são apresentadas na Tabela 1. Todos os filmes eram transparentes.

### Propriedades físico-mecânicas

#### Grau de inchamento

O inchamento no equilíbrio dos filmes de ENR foi determinado em tolueno, sob condições ambientes<sup>[21]</sup>. Corpos de prova com as dimensões de 10 × 10 × 0,7 mm foram cortados dos filmes preparados, e em seguida foram imersos no solvente a 0,5% w/v e deixados no escuro. De tempos em tempos as amostras eram retiradas do solvente, secas em papel de filtro para remover o excesso de solvente da superfície, pesadas, e então recolocadas no solvente até



**Figura 1.** Reação de epoxidação da borracha natural.

**Tabela 1.** Formulações dos filmes ENR e NR com TMP-SH e dos controles (NR e ENR).

Materiais	Quantidades (phr) <sup>a</sup>					
	NR	NR 10	ENR	ENR 5	ENR 10	ENR 20
NR	100	100	-	-	-	-
ENR	-	-	100	100	100	100
TMP-SH	-	10	-	5	10	20

<sup>a</sup>Partes por cem partes de borracha.

o inchamento no equilíbrio. Os corpos de prova atingiram o inchamento no equilíbrio em até 24 horas, com exceção dos controles (NR e ENR) que dissolveram em poucas horas de teste e da composição NR 10 que ficou parcialmente solúvel. O resultado para cada amostra foi obtido a partir do valor médio de três determinações. O percentual em grau de inchamento  $\alpha$ , foi calculado usando a seguinte Equação 1:

$$\alpha = \frac{(W_f - W_i)}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

onde  $W_f$  é o peso final e  $W_i$  é o peso inicial, em g.

### Resistência à tração

As propriedades de resistência à tração dos filmes foram determinadas segundo norma DIN 53504<sup>[22]</sup>, utilizando a máquina de testes universal EMIC DL 3000 com célula TRD 22, velocidade das garras de 200 mm/min e temperatura ambiente, com corpos de prova tipo S2 extraídos de filmes vasados<sup>[20]</sup>. Foram utilizados 5 corpos de prova de cada composição, e os resultados dos ensaios foram registrados como mediana dos valores parciais.

### Propriedades dinâmico-mecânicas

A análise dinâmico-mecânica (DMA) dos filmes foi realizada em analisador DMA Q 800 V 7.5 da marca TA Instruments. Filmes retangulares de 18,6 × 6,5 × 0,7 mm (comprimento, largura, espessura) foram analisados em modo de deformação de tensão. Os experimentos foram realizados em frequência de 1 Hz, com velocidade de aquecimento de 2 °C/min, faixa de temperatura de -80 a 40 °C e deformação de 0,01%. Módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e tangente de perda ( $\tan \delta = G''/G'$ ) foram determinados para todas as amostras sob idênticas condições.

## Resultados e Discussão

A reação proposta entre a ENR e o TMP-SH está ilustrada na Figura 2. A reação ocorre entre o grupo tiol (SH) do TMP-SH e o epóxido da ENR. Posteriormente os dois outros

grupos tióis das ramificações do TMP-SH, reagem com os grupos epóxidos de uma cadeia adjacente de ENR, deste modo levando a formação de reticulação.

A Tabela 2 mostra os resultados do ensaio de resistência à tração e do grau de inchamento no equilíbrio para os filmes preparados com ENR e NR e das borrachas puras.

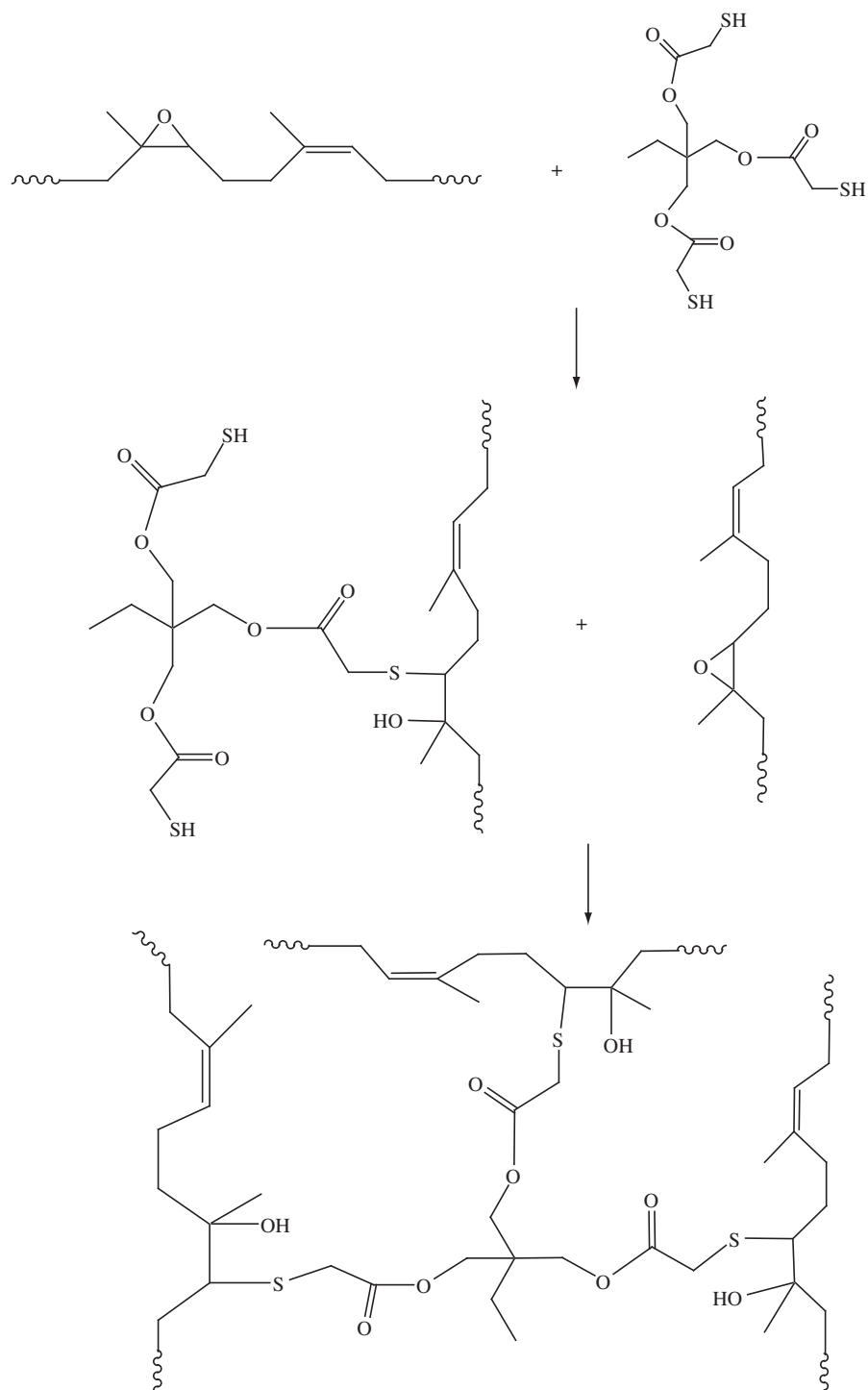
Os resultados mecânicos da NR comparados com os da NR 10 (Tabela 2) mostram a pequena influência do agente de cura no aumento do desempenho mecânico, tornando a borracha menos elástica, conforme o resultado de alongamento na ruptura.

Os resultados da Tabela 2 mostram que a adição do TMP-SH na matriz de borracha modifica o comportamento físico-mecânico da ENR, podendo ser atribuído a reação do agente de cura trifuncional com a ENR. Os resultados mais baixos de todas as determinações foram para a borracha natural epoxidada (ENR), seguida da borracha natural não epoxidada (NR), como era de se esperar, pela ausência do agente de cura. Aumentando o teor de TMP-SH nas composições, os valores de módulo a 100% e tração na ruptura aumentam até o valor de 10 phr do TMP-SH. Estes resultados estão relacionados ao número de reticulação mais indicado para esta composição, pois seguindo Coran<sup>[23]</sup> a resistência à tração é dependente da quantidade de reticulação. A rigidez molecular pode ser comprovada também pela diminuição do alongamento na ruptura na composição com 10 phr de agente de cura<sup>[14]</sup>, bem como pela menor energia de ruptura, entre as composições com TMP-SH.

Desta forma é possível escolher entre as composições desenvolvidas aquela que mais se adequa a finalidade proposta, em relação ao desempenho mecânico, que foi a ENR10.

O grau de inchamento também é função da introdução do grupo epóxido na NR, porque reduz a flexibilidade da cadeia, diminuindo assim o inchamento em solventes. A redução da flexibilidade da cadeia é devido à estrutura do epóxido e também à polaridade que aumenta as interações entre as cadeias<sup>[24]</sup>. Porém, neste trabalho o teor de epóxido foi mantido constante em todas as composições desenvolvidas.

O aumento da adição no teor de TMP-SH nas composições fez diminuir o grau de inchamento em tolueno das composições com ENR o que leva a um aumento no teor de gel, sendo um indicativo de formação de reticulações entre ENR e TMP-SH em função do teor do agente de cura<sup>[12,13]</sup>. Segundo Tangboriboonrat<sup>[25]</sup> um valor de grau de inchamento menor do que 500% pode corresponder a uma borracha reticulada.



**Figura 2.** Reações prováveis da borracha natural epoxidada com TMP-SH.

**Tabela 2.** Resistência à tração e grau de inchamento dos filmes ENR/TMP-SH, NR/TMP-SH e dos controles (NR e ENR).

Resultados/filmes	NR	NR 10	ENR	ENR 5	ENR 10	ENR 20
Modulo a 100% (MPa)	0,3 ± 0,04	0,6 ± 0,04	0,20 ± 0,01	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,2	0,4 ± 0,03
Tensão na ruptura (MPa)	0,3 ± 0,05	0,6 ± 0,06	0,24 ± 0,02	1,32 ± 0,2	1,40 ± 0,08	0,98 ± 0,03
Deformação na ruptura (%)	413 ± 30,7	398 ± 267,0	400 ± 162,4	316 ± 30,0	158 ± 16,4	321 ± 21,0
Energia na ruptura (N.mm)	134,3 ± 25,4	134,9 ± 103,6	71,2 ± 21,4	115,8 ± 7,5	92,9 ± 23,9	120,3 ± 178,6
Grau de inchamento (%)	S	PS	S	639 ± 7	370 ± 3	372 ± 4

S = amostra solúvel; e PS = amostra parcialmente solúvel.



Pelos resultados da Tabela 2 pode-se concluir que houve reticulação dos filmes de ENR em presença de TMP-SH, diferentemente do que ocorreu nas borrachas puras (NR e ENR) e na composição de NR com 10 phr TMP-SH, o que é uma indicação da reação de reticulação ser preferencialmente feita pelo grupamento epóxido<sup>[10]</sup>. No caso da NR 10, a dissolução desta composição em tolueno mostrou a formação de géis, indicando pouca reticulação entre as cadeias o que pode ser atribuído à menor reatividade da NR não epoxidada em comparação a ENR<sup>[26]</sup>.

Os valores de propriedades físico-mecânica dos filmes preparados neste trabalho estão dentro dos valores mostrados na literatura, em procedimentos de preparação semelhantes ao usado neste trabalho<sup>[12,20]</sup>. Optou-se por esta técnica devido à futura aplicação destes filmes, curáveis a temperatura ambiente, como revestimentos para captação de hidrogênio.

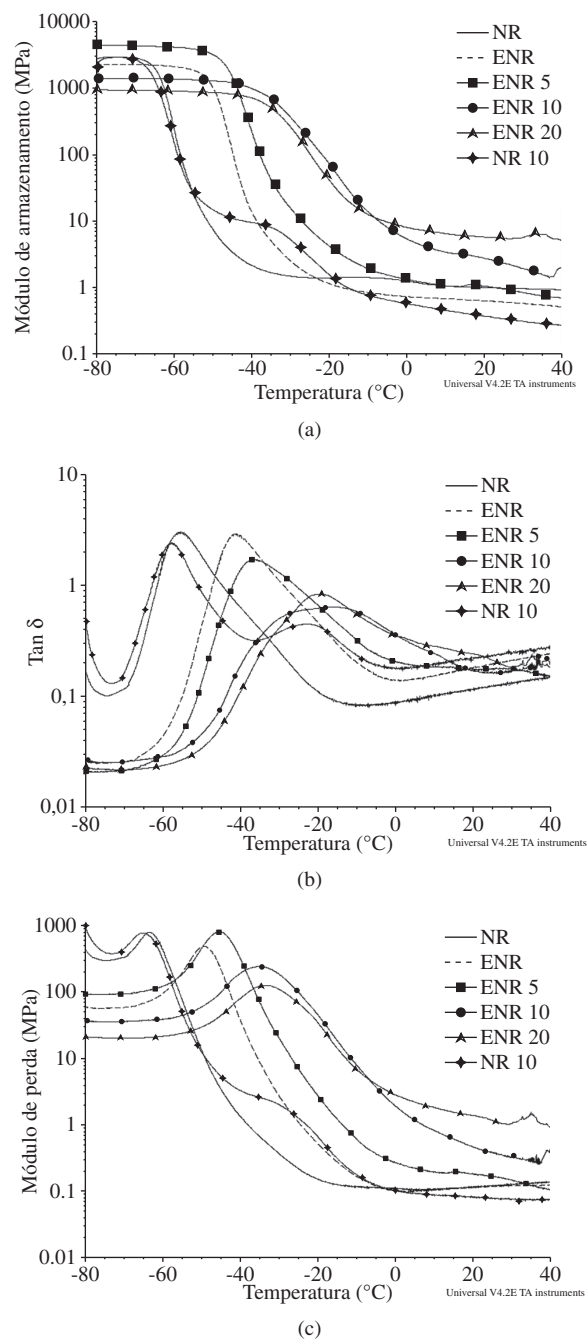
As curvas para módulo de armazenamento ( $G'$ ), tangente de perda ( $\tan \delta - G''/G'$ ), e módulo de perda ( $G''$ ) em função da temperatura, na faixa de -80 a 40 °C, obtidas da análise dinâmico-mecânica, dos filmes de NR, ENR, de ENR/TMP-SH e de NR/ TMP-SH são mostradas nas Figuras 3a, b e c. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi determinada como a temperatura máxima do pico da  $\tan \delta$ <sup>[27]</sup> e os resultados de maior destaque estão mostrados na Tabela 3.

Segundo Cramer<sup>[28]</sup>, examinando o módulo no regime borrachoso (módulo de armazenamento acima da  $T_g$ ) dos polímeros via DMA, é possível fazer uma estimativa a respeito da formação de reticulado ou não. Os resultados da Tabela 3 e da Figura 3a mostram o aumento do módulo no regime borrachoso (20 °C) influenciado pelo teor do tiol, indicando a formação de reticulação nas composições de ENR, corroborando os resultados de tração na ruptura e de inchamento.

Como mostrado também na Tabela 2, a NR tem melhor desempenho mecânico do que a ENR, e este comportamento se repete, como era de se esperar, na análise do desempenho por DMA destas duas composições no regime borrachoso (20 °C).

Para a composição de NR com 10 phr de TMP-SH o módulo de armazenamento foi reduzido em relação à NR além de reduzir a temperatura de transição vítrea, indicando a formação de pouca reticulação<sup>[28]</sup>. Também é mostrado dois picos na curva de tangente delta em função da temperatura para a composição NR 10 (Figura 3b) indicando um comportamento de duas fases imiscíveis da NR e do TMP-SH<sup>[27]</sup>. Esse resultado está de acordo com aqueles de propriedades mecânicas, podendo concluir a maior reatividade da ENR em relação ao TMP-SH do que a NR.

No caso da  $\tan \delta$ <sup>[27]</sup>, quanto mais fina for a largura do pico a meia altura, mais homogênea é a mistura. Neste trabalho a composição ENR 5 apresenta-se a mais homogênea do que a ENR 10 e ENR 20. Para os filmes de ENR/TMP-SH o aumento do teor do agente de cura faz alargar o pico da  $\tan \delta$ <sup>[13]</sup>. Nas composições ENR 10 e ENR 20 o alargamento do pico sugere a existência de mais de uma fase<sup>[29]</sup>.



**Figura 3.** Resultados dinâmico-mecânicos dos filmes ENR/TMP-SH, NR/TMP-SH e dos controles (NR e ENR) a) Módulo de armazenamento; b)  $\tan \delta$ ; e c) Módulo de perda.

Pelos resultados de DMA pode ser afirmado que houve a formação de maior número de reticulações na ENR com TMP-SH, aumentando a estrutura tridimensional<sup>[10]</sup>, mostrado pelo deslocamento do pico da  $\tan \delta$  para temperaturas mais altas (Figura 3b)<sup>[12,20,28]</sup> e diminuição do valor (da altura pico) (Tabela 3), como consequência do aumento da rigidez molecular<sup>[27]</sup>. A redução da  $\tan \delta$ , para o filme de ENR10 e ENR 20 em comparação a NR pura está relacionada à razão entre módulo de perda e de armazenamento ( $G''/G'$ ).

**Tabela 3.** Resultados dinâmico-mecânicos dos filmes ENR/TMP-SH, NR/TMP-SH e dos controles (NR e ENR).

Filmes/ resultados	Módulo de armazenamento (MPa)		Tan $\delta$ (MPa)		Tg (°C)
	na Tg	20 °C	na Tg	20 °C	
NR	31,35	1,01	3,02	0,12	-55,50
NR 10	57,04	0,37	2,4	0,22	-57,89
ENR	21,52	0,63	2,89	0,18	-41,47
ENR 5	58,78	1,06	1,71	0,17	-36,72
ENR 10	40,62	2,77	0,64	0,17	-16,34
ENR 20	40,30	5,73	0,83	0,24	-19,77

Os resultados corroboram com os valores de propriedades mecânicas.

Valores de módulo de perda em função da temperatura dos filmes são mostrados na Figura 1c. O fator de perda é um indicativo do grau de reticulação e do grau de mistura. Na Figura 1c é mostrado a presença de um único pico que pode também ser relacionado à Tg dos diferentes filmes para ENR/TMP-SH. Com a ENR pura ocorre o deslocamento do pico de módulo de perda e o valor da Tg para mais altas temperaturas comparado à NR, devido à introdução do grupamento epóxido na NR<sup>[5,27]</sup>. Apenas para a NR 10 é apresentada duas transições. As mesmas conclusões na análise da Tan  $\delta$  podem ser sugeridas para os resultados de módulo de perda.

## Conclusões

Foram obtidos filmes de borracha natural epoxidada, transparentes e curáveis a temperatura ambiente.

O agente de cura, usado em diferentes teores influenciou os resultados obtidos. A eficiência do agente de cura usado e a formação de reticulações foram comprovadas pela determinação do inchamento no equilíbrio, resistência à tração e análise dinâmico-mecânica.

Foi comprovado o efeito do epóxido sobre o TMP-SH, pela comparação dos resultados das composições de ENR e NR com o agente de cura.

Dentre as composições analisadas, a de melhor desempenho mecânico foi o filme com 10 phr do agente de cura, cujos resultados são consequência do maior teor em reticulações, corroborado pela mais elevada temperatura de transição vítrea, e mais baixo valor para o máximo de Tan  $\delta$  na temperatura e acima da Tg. Esses resultados também são corroborados pelo grau de inchamento.

Desta forma será possível escolher entre as composições desenvolvidas e com valores próximos de resistência à tração, aquela que mais se adequa a finalidade proposta, em relação à deformação e à rigidez (módulo).

Com base nos resultados obtidos, os futuros trabalhos darão suporte para o uso destes filmes como absorvedores de hidrogênio.

## Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FUIB pelo apoio financeiro, e a BRENTAG Química Brasil Ltda pelo fornecimento do surfatante, e a TEADIT Indústria e Comércio Ltda pelo fornecimento do látex de NR.

## Referências Bibliográficas

- Liu, C. Z.; Shi, L. Q.; Xu, S. L.; Zhou, Z. Y.; Luo, S. Z. & Long, X. G. - Vacuum, **75**, p.71 (2004).
- Posson, P. L. - WO 9963298, Patent Cooperation Treaty (PCT), Walnut Creek, (1999).
- Bhowmick, A. K.; Hall, M. M. & Benarey, H. A. - "Rubber Products Manufacturing Technology", Marcel Dekker Inc., New York (1994).
- Escócio, V. A.; Martins, A. F.; Costa, D. M. R.; Visconte, L. L. Y. & Nunes, R. C. R. - Polím. Ciênc. e Tecnol., **13**, p.132 (2003).
- Gelling, I. R. & Porter, M. - "Chemical Modification of Natural Rubber" in: Natural rubber science and technology, A. D. Roberts (ed.), Malaysian Rubber Producers Research Association, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- Derouet, D.; Mulder-Houdayer, S. & Brosse, J. C. - J. Appl. Polym. Sci., **95**, p.39 (2005).
- Rocha, T. L. A. C.; Jacobi, M. M.; Samios, D. & Schuster, R. H. - Polím. Ciênc. Tecnol., **16**, p.111 (2006).
- Rocha, T. L. A. C.; Jacobi, M. M. & Schuster, R. H. - Polím. Ciênc. e Tecnol., **14**, p.377 (2004).
- Bandyopadhyay, A.; Sakkar, M. D. & Bhowmick, K. - J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys., **43**, p.2399 (2005).
- Okwu, U. N. & Okieimen, F. E. - Europ. Polym. J., **37**, p.2253 (2001).
- Roychoudhury, A.; De, P. P.; Dutta, N. K.; Roychoudhury, N.; Haidar, B. & Vidal, A. - Rubb. Chem. Technol., **66**, p.230 (1993).
- Ratnam, C. T.; Kamaruddin, S.; Nasir, M.; Baharin, A. & Zaman, K. - Europ. Polym. J., **37**, p.1667 (2001).
- Ratnam, C. T.; Nasir, M.; Baharin, A. & Zaman, K. - J. App. Polym. Sci., **81**, p.1925 (2001).
- Ratnam, C. T.; Kamaruddin, S.; Sivachalam, Y.; Talib, M. & Yahya, N. - Polym. Test., **25**, p.475 (2006).
- Lee, H. & Neville, K. - "Handbook of epoxy resins", McGraw-Hill Book Company, New York (1967).
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. - "NBR 11598: Látex concentrado de borracha natural", Rio de Janeiro, Brasil (1989).
- Phinyocheep, P.; Phetphaisit, C. W.; Derouet, D.; Campistron, I. & Brosse, J. C. - J. Appl. Polym. Sci., **95**, p.6 (2005).

18. Sanguansap, K.; Suteewong, T.; Saendee, P.; Buranabunya, U. & Tangboriboonrat, P. - Polym., **46**, p.1373 (2005).
  19. Burfield, D. R.; Lim, K. L.; Law, K. S. & Soon, N. G. - Polymer, **25**, p.995 (1984).
  20. Bandyopadhyay, A.; Sakkar, M. D. & Bhowmick, K. - Rubb. Chem. Techn., **77**, p.830 (2004).
  21. Flory, P. J. - "Principles of Polymer Chemistry", Cornel University Press, New York (1953).
  22. Deutsches Institut für Normung - "DIN 53504: Testing of elastomers, determination of ultimate tensile strength, tensile strength, elongation at failure and stress values by a tensile test", Germany (1994).
  23. Coran, A. Y. - Rubb. Chem. and Technol., **68**, p.351 (1995).
  24. Johnson, T. & Thomas, S. - Polymer, **41**, p.7511 (2000).
  25. Tangboriboonrat, P. & Lerthittrakul, C. - Coll. Polym. Sci., **280**, p.1097 (2002).
  26. Morton, M. - "Rubber Technology", Van Nostrand Reinhold, New York (1983).
  27. Canevarolo, S. V. - "Análise térmica dinâmico-mecânica", in: Técnicas de Caracterização de Polímeros, Antilever Editora Ltda, São Carlos (2004).
  28. Cramer, N. B. & Bowman, C. N. - J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem., **39**, p.3311 (2001).
  29. Kallitsis, J. K. & Kalfoglou, N. K. - J. Appl. Polym. Sci., **37**, p.453 (1989).
- Enviado: 12/06/09*  
*Reenviado: 28/09/09*  
*Aceito: 01/10/09*